

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-209134

(43)Date of publication of application : 03.08.1999

(51)Int.Cl. C03B 20/00  
C03B 8/04

(21)Application number : 10-010929

(71)Applicant : NIKON CORP

(22)Date of filing : 23.01.1998

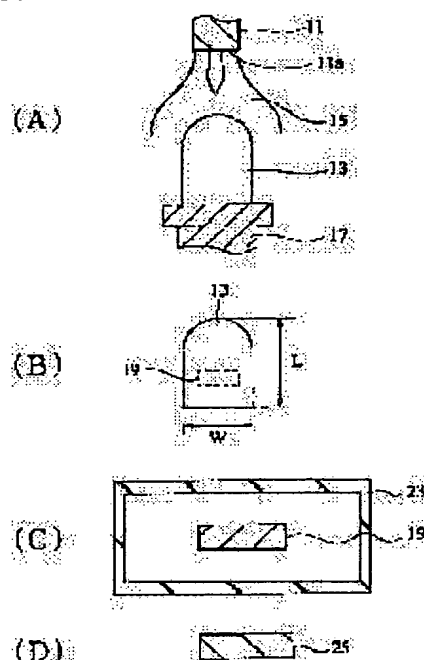
(72)Inventor : KOMINE NORIO  
FUJIWARA MASASHI  
MORIYA AKIKO  
JINBO HIROKI

## (54) SYNTHETIC QUARTZ GLASS AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a synthetic quartz glass having a stable structure in which production of structural defects is suppressed, and to provide its producing method.

**SOLUTION:** This method includes a structure relaxing step to maintain a quartz glass member 19 having . 500 ppm and . 1300 ppm OH concentration and .  $1 \times 10^{16}$  molecule/cm<sup>3</sup> concentration of hydrogen molecules which is obtd. by flame hydrolysis, at a temp. where the structure of the quartz glass member is relaxed, a step to cool the quartz glass member having the relaxed structure to a first temp. at . 10° C/hour cooling rate, a step to cool the quartz glass which is already cooled to the first temp. to a second temp. at . 1° C/hour cooling rate, and a step to cool the quartz glass member which is already cooled to the second temp. to a third temp. at . 10° C/hour cooling rate.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-209134

(43)公開日 平成11年 (1999) 8月3日

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>  
C 0 3 B 20/00

識別記号

F I  
C 0 3 B 20/00E  
G  
R

8/04

8/04

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 10 頁)

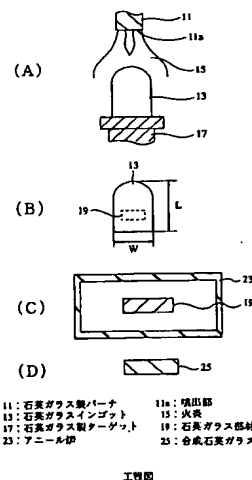
(21)出願番号 特願平10-10929  
(22)出願日 平成10年 (1998) 1月23日(71)出願人 000004112  
株式会社ニコン  
東京都千代田区丸の内3丁目2番3号  
(72)発明者 小峯 典男  
東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式  
会社ニコン内  
(72)発明者 藤原 誠志  
東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式  
会社ニコン内  
(72)発明者 守屋 明子  
東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式  
会社ニコン内  
(74)代理人 弁理士 大垣 孝

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 合成石英ガラスおよびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 構造欠陥の発生が抑制され、かつ構造の安定した合成石英ガラスおよびその製造方法。

【解決手段】 火炎加水分解法により得られた、OH基濃度が500ppm以上1300ppm以下で、且つ水素分子濃度が $1 \times 10^{16}$ 分子/cm<sup>3</sup>以上の石英ガラス部材19を、この石英ガラス部材の構造が緩和される温度で保持する構造緩和工程と、構造が緩和された石英ガラス部材を、10℃/時間以下の降温速度で第1の温度まで降温させる工程と、第1の温度まで降温された石英ガラス部材を、1℃/時間以下の降温速度で第2の温度まで降温させる工程と、第2の温度まで降温された石英ガラス部材を、10℃/時間以下の降温速度で第3の温度まで降温させる工程とを含んでいる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 火炎加水分解法により得られた、OH基濃度が500ppm以上1300ppm以下で、且つ水素分子濃度が $1 \times 10^{16}$ 分子/cm<sup>3</sup>以上の石英ガラス部材を、該石英ガラス部材の構造が緩和される温度で保持する構造緩和工程と、  
構造が緩和された石英ガラス部材を、10℃/時間以下の降温速度で第1の温度まで降温させる工程と、  
前記第1の温度まで降温された石英ガラス部材を、1℃/時間以下の降温速度で第2の温度まで降温させる工程と、  
前記第2の温度まで降温された石英ガラス部材を、10℃/時間以下の降温速度で第3の温度まで降温させる工程とを含んでいることを特徴とする合成石英ガラスの製造方法。

【請求項2】 請求項1に記載の合成石英ガラスの製造方法において、  
前記石英ガラス部材の構造が緩和される温度が、1223K以上、1373K以下の範囲内の温度であることを特徴とする合成石英ガラスの製造方法。

【請求項3】 請求項1または請求項2のいずれか一項に記載の合成石英ガラスの製造方法において、  
前記第1の温度が、1200K以上、1250K以下の範囲内の温度であることを特徴とする合成石英ガラスの製造方法。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか一項に記載の合成石英ガラスの製造方法において、  
前記第2の温度が、1000K以上、1050K以下の範囲内の温度であることを特徴とする合成石英ガラスの製造方法。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか一項に記載の合成石英ガラスの製造方法において、前記第3の温度が、800K以下の温度であることを特徴とする合成石英ガラスの製造方法。

【請求項6】 請求項1に記載の合成石英ガラスの製造方法において、  
前記第1の温度を1223Kとし、前記第2の温度を1023Kとし、前記第3の温度を773Kとすることを特徴とする合成石英ガラスの製造方法。

【請求項7】 請求項1に記載の合成石英ガラスの製造方法において、  
前記加水分解法に用いられる石英ガラス製バーナから噴出させる燃焼ガスは、水素ガスおよび酸素ガスが含有されるガスであって、該水素ガス流量に対する前記酸素ガス流量比が0.2以上、0.5以下の範囲内のガス流量比であることを特徴とする合成石英ガラスの製造方法。

【請求項8】 請求項1に記載の合成石英ガラスの製造方法において、

前記火炎加水分解法により得られた石英ガラス部材は200mm以上の直径を有し、かつ100mm以上の厚さ

を有していることを特徴とする合成石英ガラスの製造方法。

【請求項9】 請求項1に記載の合成石英ガラスの製造方法によって製造された合成石英ガラス。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、合成石英ガラス、特に400nm以下の波長領域における光学部材として使用される合成石英ガラスとその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、シリコン等のウエハ上に集積回路の微細パターンを露光・転写する光リソグラフィ技術においては、ステッパと呼ばれる露光装置が用いられる。このステッパの光源は、近年のLSIの高集積化に伴い、g線(436nm)からi線(365nm)、さらにはKrF(248nm)エキシマレーザやArF(193nm)エキシマレーザへと短波長化が進められている。従来既知の光学ガラスはi線よりも短い波長領域での光透過率が光学部材として使用できないほど低い。そのため、一般に、ステッパの照明系あるいは投影レンズ等の光学部材には、合成石英ガラスが用いられている。

【0003】 しかしながら、この合成石英ガラスにおいても、これを高出力の紫外光やエキシマレーザ光のもとで長時間使用すると、その光透過率の低下といった光学的特性の劣化が見られる。

【0004】 光透過率の劣化は、紫外線照射によって石英ガラス内に発生する、例えばE' センタやNBOHC (Non-Bridging Oxygen Hole Center)と呼ばれる構造欠陥に起因すると考えられている。

【0005】 石英ガラスの紫外線耐久性を向上させる方法として、従来、例えば、水素雰囲気下で石英ガラスに対して熱処理を行う方法(特開平1-201664号公報)や、石英ガラスへ水素分子をドーブする方法(特開平3-109233号公報)が提案されている。これらの方法は、構造欠陥部分を水素によって修復することにより、紫外線耐久性を向上させる手法を採っている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、水素を用いた方法では、構造欠陥部分を修復することはできても、構造欠陥の前駆体を石英ガラス中から除去することはできない。ここで、前駆体とは、Si-O-O-Si、Si-Si、Si-Cl等の、石英ガラスの正常な構造(Si-O-Si)以外の結合部分や、Si-O-Siであっても結合に歪みが生じている部分である。このような前駆体が存在する石英ガラスでは、構造欠陥の修復後に再度紫外線照射を行うと、前駆体が容易に構造欠陥に変換されてしまう。

【0007】 このため、構造欠陥の前駆体を低減させることにより、紫外線耐久性に優れた石英ガラス、および

紫外線耐久性を向上させることのできる石英ガラスを製造する方法の出現が望まれていた。

【0008】一方、以前、この発明に係る発明者等は、石英ガラスの構造決定温度が紫外線耐久性に対して大きく影響することを見出し、これについて別途出願中の発明に開示している。

【0009】構造決定温度は、構造安定性のパラメータとして用いられる値である。過冷却状態にある液体は、温度の低下に伴いその粘性率を増大して、ガラス転移点付近の温度域で、ガラス状態に転移する。このガラス状態では、石英ガラスの密度・構造がランダムな状態のまま凍結されていて、室温下においても、この密度・構造が保持される。このガラス状態に転移した温度（密度・構造が凍結された温度）を構造決定温度とする。

【0010】上述した構造決定温度が低いほど、石英ガラスの構造安定性は向上し、構造安定性の向上に伴って石英ガラスの紫外線耐久性も向上することが分かった。

【0011】合成される石英ガラスの構造決定温度を下げるためには、まず、通常の直接法を用いて石英ガラスを合成する。次に、この合成直後の状態での石英ガラスの構造決定温度よりも低い温度で、その温度における構造緩和時間以上、合成した石英ガラスを保持した後、徐々に冷却すればよい。これにより、凍結されていた石英ガラスの構造を、合成後の石英ガラスの構造決定温度よりも低い温度にして、一旦緩和し、その後の冷却によって石英ガラスの構造が再度凍結した温度を、新たな構造決定温度とすることができる。

【0012】しかしながら、保持すべき構造緩和時間は、保持する温度が高温であれば短くてすむが、低温になるにしたがって指数関数的に長くなる。このため、石英ガラスを製造するにあたり、実施可能な時間範囲内で、より構造決定温度を下げるのが望まれている。

【0013】また、高温状態に石英ガラスを長時間保持しておくと、構造欠陥の修復に必要な水素の脱離が促進されてしまう。そのため、水素の脱離を最小限に抑えることも望まれている。

【0014】したがって、より紫外線耐久性に優れた合成石英ガラス、具体的には構造欠陥の発生が抑制され、かつ構造の安定した合成石英ガラスおよびその製造方法の出現が望まれていた。

【0015】

【課題を解決するための手段】このため、この発明の合成石英ガラス製造方法によれば、火炎加水分解法により得られた、OH基濃度が500ppm以上1300ppm以下で、且つ水素分子濃度が $1 \times 10^{16}$ 分子/cm<sup>3</sup>以上の石英ガラス部材を、この石英ガラス部材の構造が緩和される温度で保持する構造緩和工程と、構造が緩和された石英ガラス部材を、10℃/時間以下の降温速度で第1の温度まで降温させる工程と、第1の温度まで降温された石英ガラス部材を、1℃/時間以下の降温速度

で第2の温度まで降温させる工程と、第2の温度まで降温された石英ガラス部材を、10℃/時間以下の降温速度で第3の温度まで降温させる工程とを含んでいることを特徴とする。

【0016】火炎加水分解法を用いて合成された石英ガラス部材を、1223K以上、1373K以下の範囲内の温度で、かつ20時間以内のある時間だけ保持して、この石英ガラス部材を構造が緩和された石英ガラス部材に変える工程と、構造が緩和された石英ガラス部材の温度が1223Kに達するまで、10K/時間以下の降温速度で徐冷する工程と、石英ガラス部材の温度が1023Kに達するまで、1K/時間以下の降温速度で構造緩和部材を徐冷する工程と、石英ガラス部材の温度が773Kに達するまで、10K/時間以下の降温速度で徐冷した後、室温に達するまで放冷して合成石英ガラスを得る工程とを含んでいる。

【0017】上述した石英ガラス部材は、石英ガラスインゴットまたはこのインゴットを任意の大きさに切断して得られるものとする。また、この石英ガラス部材に対して加熱処理を行って放冷するという一連の工程を経て得られる構造体を、ここでは合成石英ガラスと称している。

【0018】火炎加水分解法で合成された石英ガラス部材の構造決定温度は、通常、1400K~1500K程度である。この温度よりも低い1223K以上1373K以下の範囲内の温度に、20時間以内の時間、より好ましくは5~10時間内の適当な時間にわたり、石英ガラス部材を保持することによって、石英ガラス部材の構造が緩和して、保持した温度において安定な構造状態の石英ガラス部材が得られる。ここでいう安定な構造状態は、その温度での平衡な原子配列が得られている状態のことである。なお、構造を緩和させる温度（保持する温度）を低くしたほうが構造決定温度を下げるができる。また、構造を緩和させるのに要する時間（最低限保持しなければならない時間）を構造緩和時間と称するが、この構造緩和時間は保持する温度が低いほど長時間となる。このため、石英ガラス部材からの水素の脱ガスをできるだけ抑えるためには、保持時間を20時間以内の適当な時間にするのが好ましい。また、石英ガラスの製造時間を考慮すると、保持する温度は、1223K以上（最低でも1223K）にするのがよい。

【0019】構造が緩和した石英ガラス部材の温度が、第1の温度（1200K~1250Kの範囲内の所定温度）に達するまで10K/時間以下の降温速度で徐冷する。石英ガラス部材を第1の温度で保持した場合は、当然この工程は省略される。また、急激な降温による構造緩和部材の温度分布の発生を防ぐためには10K/時間以下の降温速度にするのがよい。また、第1の温度までは、10K/時間という温度変化に対して、石英ガラスの安定化を追従させて行うことができる。

【0020】その後、温度が第1の温度に達した石英ガラス部材を第2の温度（1000K～1050Kの範囲内の所定温度）に達するまで、1K/時間以下の降温速度で徐冷する。これにより、第1の温度から第2の温度までの範囲内の温度で、石英ガラス部材の構造が凍結される。上記温度範囲よりも高い温度では、直ちに平衡に達し、上記温度範囲よりも低い温度では原子配列は凍結されたままで緩和は起こらない。このため、できるだけ低い温度で石英ガラス部材の構造を凍結させるためには、上記温度範囲での降温速度を遅くして、温度低下に構造緩和を追従させる必要がある。したがって1K/時間以下（最高でも1K/時間）という降温速度にするのが好ましい。

【0021】その後、石英ガラス部材の温度が第3の温度（800K以下の温度）に達するまで、石英ガラス部材を、10K/時間以下の降温速度で徐冷した後、室温に達するまで放冷する。これにより本発明の合成石英ガラスが得られる。

【0022】また、好ましくは、火炎加水分解法に用いられる石英ガラス製バーナから噴出させる燃焼ガスは、水素ガスおよび酸素ガスが含有されるガスであって、水素ガス流量に対する酸素ガス流量比が0.2以上、0.5以下という範囲内のガス流量比であるのがよい。

【0023】火炎加水分解法は、原料ガスと燃焼ガスとをバーナから噴出させて火炎を形成して、この火炎内での加水分解反応によって生成する溶融石英ガラス微粒子をターゲットに堆積させて石英ガラスインゴットを製造する方法である。原料ガスは通常ケイ素化合物およびキャリアガスを含んでいる。また、燃焼ガスは酸素ガスおよび水素ガスを含んでいる。この燃焼ガス中の水素ガス流量に対する酸素ガス流量比を0.2以上、0.5以下という範囲内のガス流量比にすることによって、合成される石英ガラスインゴット中に含まれるOH基（ヒドロキシル基）の濃度を500ppm以上1300ppm以下という範囲内の濃度にする事ができる。

【0024】石英ガラス中のケイ素と酸素との結合角には分布が生じている。この結合角分布は、ケイ素と酸素とでつくられる四面体が互いに架橋し、この架橋によって四面体が歪むことに起因すると考えられる。よって結合角分布の中には構造的に不安定なものも含まれている。結合の不安定な部分は紫外線照射により結合が切断されて構造欠陥となるおそれがある。すなわち、構造欠陥の前駆体である。OH基は四面体の架橋する反応基と結合するため、四面体の架橋を防ぐことができる。したがって、ケイ素と酸素とでつくられる四面体は、不安定な結合を介して架橋することはなくなって、四面体構造をを非常に安定させることができる。このため、OH基を、石英ガラス中に500ppm以上1300ppm以下という濃度で含有させることができれば、石英ガラスの構造を安定させて、構造欠陥の発生を抑制することが

できる。

【0025】また、燃焼ガス中の水素ガス流量に対する酸素ガス流量比を0.2以上、0.5以下という範囲内のガス流量比にすることによって、合成される石英ガラスインゴット中に水素分子を $1 \times 10^{18}$ 分子/cm<sup>3</sup>以上（最小でも $1 \times 10^{18}$ 分子/cm<sup>3</sup>）の濃度に含有させることができる。石英ガラス中に溶存する水素によって、石英ガラスへの紫外線照射により発生する構造欠陥を修復させることができる。

10 【0026】また、好ましくは、石英ガラス部材は200mm以上（最小でも200mm）の直径を有し、かつ100mm以上（最小でも100mm）の厚さを有しているのがよい。既に説明したように、ここでは石英ガラス部材を石英ガラスインゴットあるいは石英ガラスインゴットを切断して得られるものとする。このため、石英ガラスインゴットを切断して得られる円柱状の構造体を、直径200mm以上で、かつ厚さ100mm以上という大きさにするためには、合成する石英ガラスインゴットの大きさを、直径250mm以上かつ厚さ300mm以上とし、この石英ガラスインゴットを切断して直径200mm以上で、かつ厚さが100mm以上の円柱状の石英ガラス部材を作成し、これを熱処理して本発明の合成石英ガラスを得る。

20 【0027】石英ガラス部材を加熱および徐冷する工程において、石英ガラス部材から水素が脱離していくが、上記の最小の大きさ以上の大きさを有する石英ガラス部材であれば、上記工程を経て得られる合成石英ガラス中に、構造欠陥を修復させるために必要な水素を溶存させることができる。

30 【0028】本発明の合成石英ガラス製造方法によれば、製造された合成石英ガラスの構造決定温度を従来よりも低くすることができる。このため、従来よりも安定した構造を有する合成石英ガラスとなる。安定した構造の合成石英ガラスにおいては、原子間の不安定な結合の数が低減されているため、構造欠陥の発生を抑制することができる。また、合成石英ガラスへの紫外線照射により構造欠陥が発生しても、合成石英ガラス中に溶存する水素によって欠陥部分が修復される。このため、さらに合成石英ガラスの紫外線耐久性を向上させることができる。

40 【0029】

【発明の実施の形態】以下、図を参照してこの発明の実施の形態につき説明する。

【0030】図1(A)～(D)は、合成石英ガラスの製造における主要な工程段階を概略的に順に示した工程断面図である。

50 【0031】まず、石英ガラスインゴットを直接法を用いて合成する。直接法によって合成される石英ガラスには構造欠陥の前駆体が、他の方法によって合成される石英ガラスよりも少なく、また、純度の高い石英ガラスが

得られる。

【0032】まず、石英ガラス製バーナ11を用いて石英ガラスインゴット13を合成する。このバーナ11の噴出部11aには、石英ガラスの原料であるケイ素化合物とキャリアガスとを噴出させる原料管と、火炎を形成するための酸素ガスおよび水素ガスを噴出させる燃料管とを備えられている。噴出部11aの燃料管から酸素ガスおよび水素ガスを噴出および燃焼させることにより火炎15を形成する。同時に原料管からケイ素化合物とキャリアガスとを含む原料ガスを噴出させる。この原料ガスは火炎15中で加水分解反応して、溶融した石英ガラス微粒子（スート）を発生させる。この石英ガラス微粒子をバーナ11の噴出部11aと対向する位置にある石英ガラス製ターゲット17上へ堆積させてガラス化することによって石英ガラスインゴット13が合成される（図1（A））。

【0033】ここで、バーナ11の燃焼管から噴出させる燃焼ガスのうち水素ガスのガス流量に対する酸素ガスのガス流量を0.2以上0.5とする。これにより、合成される石英ガラスインゴット13中にOH基（ヒドロキシル基）を500ppm以上1300ppm以下の範囲内の濃度に含有させることができる。また、これにより石英ガラスインゴット13中に水素分子を $1 \times 10^{18}$ 分子/cm<sup>3</sup>以上の濃度で含有させることができる。

【0034】また、得られる石英ガラスインゴット13の中心部分を、インゴット13の成長方向に対して垂直な面で切断して得られる断面形状は円状である。この実施の形態では、この円の直径W（以下、インゴットの直径Wと称する。）が250mm以上で、かつインゴット13の長さL（高さL）が300mm以上となるように各原料ガスおよび燃焼ガスの流量、ターゲットの回転速度や引き下げる速度などの合成条件を調整する。直径Wが250mm以上で、かつ長さLが300mm以上の石英ガラスインゴット13が得られれば、このインゴット13から直径200mm以上、厚さ100mm以上の大きさの石英ガラス部材19を切り出すことができる（図1（B））。この発明において、直径200mm以上、厚さ100mm以上の大きさを有する石英ガラス部材19が得られれば、後の工程で行われる加熱および徐冷処理中に石英ガラス部材19から水素の脱離が起こっても、得られる石英ガラス中に、構造欠陥を修復するために必要な量の水素を溶存させることができる。

【0035】上述した方法は直接法の一例である。これにより石英ガラス部材19が得られる。

【0036】次に、この石英ガラス部材19を1223K以上、1373K以下の範囲内の温度で、20時間以内の時間保持する。構造決定温度を下げるためには1373K以下の温度にするのが好ましく、石英ガラス部材19を十分にアニーリングして構造を緩和させるためには1223K以上にするのがよい。この後の石英ガラス

部材19の徐冷工程は、1223Kまで10K/時間以下の降温速度で徐冷し、1223Kから1023Kまでは1K/時間以下の降温速度で徐冷する。さらに723Kまでは10K/時間以下の降温速度で徐冷した後、室温まで放冷する（図1（C））。

【0037】この加熱および徐冷工程は、例えば耐火断熱レンガ製のアニール炉23を用いて行う。また、この工程を行う雰囲気は特に限定されず、例えば空気中で行う。また、圧力に関しても特に限定されず、例えば大気圧下で行う。

【0038】これにより、構造の安定した合成石英ガラス25が得られる（図1（D））。

【0039】

【実施例】＜実施例1＞まず、直接法により石英ガラス製バーナ11をもちいて石英ガラスインゴット13を合成する（図1（A））。この例で用いる石英ガラス製バーナ11の噴出部11aの構造を図2を参照して簡単に説明する。図2は石英ガラス製バーナ11の噴出部11aの構造を概略的に示す平面図である。噴出部11aの略中央に内径4.5mmの原料管31（第1管）を有し、この原料管31の外側に同心円状に2重に第2管33および第3管35が配置されている。第1管31の内側が原料ガス噴出部37である。第1管31と第2管33との間の幅1mmの隙間は第1酸素ガス噴出部39となっている。第2管33と第3管35との間の幅1mmの隙間は第1水素ガス噴出部41である。第3管35の外側に同心円状に第4管43が配置されているが、この第3管35と第4管43との間の隙間は4.5mmであり、第2水素ガス噴出部45となっている。また、この第2水素ガス噴出部45内の領域には内径6.0mmの第5管47が互いに均等な位置に22本配置されている。この第5管47の内側は第2酸素ガス噴出部49となっている。原料ガス噴出部37からは四フッ化ケイ素ガスをキャリアガスで希釈したものを原料ガスとして流量5.27slmで噴出させた。

【0040】なお、ここで用いた四フッ化ケイ素は純度99.99%以上で、かつ金属不純物であるFe濃度が10ppb以下で、NiおよびCrの濃度も2ppb以下という高純度のものである。

【0041】また、第1酸素ガス噴出部39からは酸素ガスを22slmという流量で噴出させた。また、第1水素ガス噴出部41からは水素ガスを75slmという流量で噴出させた。さらに第2水素ガス噴出部45からは水素ガスを噴出させ、22個の第2酸素ガス噴出部49からは酸素ガスをそれぞれ噴出させた。

【0042】なお、水素ガスを噴出するすべての管から噴出される水素ガスの流量を総水素ガス流量とし、酸素ガスを噴出するすべての管から噴出される酸素ガスの流量を総酸素ガス流量とすると、実施例1では総水素ガス流量に対する総酸素ガス流量の比率を0.4とした。な

お、総水素ガス流量は約400~500slmとする。

【0043】バーナの噴出部11aから水素ガスと酸素ガスとを噴出かつ燃焼させて火炎15を形成する(図1(A))。また、同時に原料ガスをこの火炎15中に噴出させて加水分解反応させる。これにより、火炎15の熱で熔融した石英ガラス微粒子が生成される。この石英ガラス微粒子を、バーナと対向して設けられているターゲット17に堆積およびガラス化することにより石英ガラスインゴット13が得られる。

【0044】実施例1では、ターゲット17を直径200mmで厚さが10mmの石英ガラス製のターゲット17とする。また、これを1分間に7回転の速度で回転させ、80mmの水平移動距離を90秒の周期で水平に往復移動させ、かつ石英ガラス微粒子の堆積する面を3.93mm/時間の速さで引き下げている。

【0045】また、このターゲット17とバーナ11は合成炉中に対向して設置されている。

【0046】これにより、直径250mmでかつ長さが400mmの石英ガラスインゴット13が得られた。

【0047】次に、この石英ガラスインゴット13の中央部分から、直径200mmでかつ厚さ100mmの石英ガラス部材19を切り出した(図1(B))。

【0048】この後、石英ガラス部材19を、大気雰囲気下で1273Kの温度で10時間にわたり、アニーリング炉23中で保持した後、1K/時間の降温速度で温度が723Kに達するまで徐冷した(図1(C))。さらに温度が室温に達するまで部材19を放冷させることによって、実施例1の合成石英ガラス25を得た。

【0049】次に、得られた合成石英ガラス25の構造決定温度を求める。

【0050】まず、直接法で合成した石英ガラスから、検量線作成用の試験片を複数用意する。この複数の試験片を、石英ガラス製の大気雰囲気下の管状炉内で、1073K~1700Kの範囲内のそれぞれ異なる温度(例えば1073Kから100Kずつ高くした温度)で、その温度における構造緩和時間以上の時間保持する。これにより、各石英ガラス試験片は保持した温度において構造が緩和して、構造状態が安定化する。

【0051】次に、この試験片を高温の管状炉から0.2秒以内に液体窒素中に移して、試験片を急冷させる。これにより、試験片の構造を前工程で安定化させた構造に固定させることができる。よって、前工程で保持した温度が各試験片の構造決定温度となる。したがって、1073K~1700Kの温度範囲内であって、複数の異なる構造決定温度を有する石英ガラス試験片が得られる。

【0052】この石英ガラス試験片に対してラマン散乱測定を行う。ここでは、振動数800cm<sup>-1</sup>の線強度に対する606cm<sup>-1</sup>の線強度の比を求める。振動数606cm<sup>-1</sup>の線強度は石英ガラスのケイ素と酸素との結合

角に依存する値であるため、石英ガラスの構造決定温度にも依存する値である。また、振動数800cm<sup>-1</sup>の線強度は、石英ガラスの構造に依存するものではないため基準光として使用している。

【0053】各試験片に対してラマン散乱測定を行って線強度比を求めて、例えば横軸を構造決定温度とし、縦軸を線強度比としたグラフを作成する。これにより得られる特性曲線を検量線とする。

【0054】実施例1で得られた合成石英ガラス25に対してラマン散乱測定を行い、振動数800cm<sup>-1</sup>における線強度に対する振動数606cm<sup>-1</sup>における線強度の比を求める。この線強度の比の値と検量線を対応させて、この石英ガラス25の構造決定温度を求める。

【0055】この結果、合成石英ガラス25の構造決定温度は1075Kであった。(表1参照。)

【0056】また、実施例1の合成石英ガラスの紫外線透過性を調べた。

【0057】まず、得られた合成石英ガラスから直径60mmでかつ厚さ10mmの試験片を切り出す。この試験片の対向する2面に対して、平行度1.0秒以内、片面毎の平坦度を示すニュートンリング3本以内、および片面毎の表面粗さrms=10Å(オングストローム)となるように精密研磨を施す。また、最終的に試験片の厚さが10mm±0.1mmとなるように研磨する。この後、さらに試験片の表面に研磨剤が残らないように高純度のSiO<sub>2</sub>粉を用いて仕上げの研磨加工を行う。

【0058】この試験片の紫外線透過性は内部吸収係数によって示す。内部吸収係数の値が低いほど透過性に優れているということがいえる。内部吸収係数は以下に示す公知の式から算出される。

【0059】内部吸収係数=-ln(内部透過率/理論透過率)/試験片の厚さ

これより、分光光度計を用いて193.4nmの波長の光(ArFエキシマレーザに対応している。)の試験片における内部透過率を測定して、得られる値を上記式に代入して内部吸収係数を得た。なお、理論透過率は内部吸収損失を0として試験片の表面での反射損失のみを考慮した透過率の値とする。

【0060】実施例1の合成石英ガラスの193.4nmの波長での内部吸収係数は0.001cm<sup>-1</sup>以下となり、透過性に優れているといえる。

【0061】また、合成石英ガラスに含有される不純物の分析を行った。

【0062】合成石英ガラスから10mm×10mm×5mmの試験片を切り出して、この試験片に対して熱中性子線放射による放射化分析を行ってNaおよびKの定量を行った。

【0063】これによりNa濃度は検出下限(1ppb)以下であり、Kの濃度も検出下限(50ppb)以下であった。



【0064】さらに合成石英ガラスから試験片を切り出した後、誘導結合型プラズマ発光分光法を用いてアルカリ土類金属、遷移金属およびAlの定量を行った。

【0065】この結果、アルカリ土類金属のMgおよびCaの濃度はそれぞれ20ppb以下であり、遷移金属Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、CuおよびZnの濃度はそれぞれ20ppb以下で、Alの濃度も20ppb以下であった。

	構造決定温度(K)	OH基濃度(ppm)	水素分子濃度(分子/cm <sup>3</sup> )
実施例1	1075	935	$2.2 \times 10^8$
比較例1	1159	911	$2.3 \times 10^8$
実施例2	1117	976	$2.4 \times 10^8$
比較例2	1188	968	$2.4 \times 10^8$

【0068】表1によれば、実施例1の合成石英ガラスはOH基濃度が935ppmで水素分子濃度が $2.2 \times 10^8$ 分子/cm<sup>3</sup>であった。

【0069】また、合成石英ガラスの紫外線耐久性を調べた。合成石英ガラスから試験片を切り出して、この試験片に対してArFエキシマレーザ光を、ワンパルスエネルギー密度200mJ/cm<sup>2</sup>/パルス、パルスの繰り返し周波数100Hzという条件で照射した。エキシマレーザ光の照射によって生じる石英ガラスの構造欠陥であるE' センタは、ピークの波長が215nmの吸収帯で示される。このため、試験片へ照射するエキシマレーザ光のパルス数の変化に伴う、試験片の波長215nmの波長における吸収係数の変化を測定して、図3に示した。図3は、横軸にエキシマレーザ光のパルス数を取り、縦軸に波長215nmにおける吸収係数をとって示した紫外線耐久性を示す特性曲線である。なお、吸収係数の値は、エキシマレーザ光を各パルス数照射してから2分経過した状態での試験片の内部透過率を測定して得られる値である。内部透過率からの吸収係数の算出は、上記で既に説明した方法と同様に行う。215nmの波長における吸収係数の値が低いほど、E' センタが発生していないことを示している。このため、パルス数の増加に伴う吸収係数の増加率が低い石英ガラスほど紫外線耐久性に優れているということが示唆される。図3の曲線Aが実施例1の石英ガラスの紫外線耐久性を示す特性曲線である。

【0070】実施例1の合成石英ガラスにおいては、エキシマレーザ光を照射する前の試験片の吸収係数は0.001cm<sup>-1</sup>で、パルス数 $1.0 \times 10^4$ 照射後の吸収係数は0.001cm<sup>-1</sup>、パルス数 $3.0 \times 10^4$ 照射後の吸収係数は0.002cm<sup>-1</sup>となり、パルス数 $1.0 \times 10^5$ 照射後の吸収係数は0.004cm<sup>-1</sup>となり、パルス数 $5.0 \times 10^5$ 照射後の吸収係数は0.015cm<sup>-1</sup>となり、パルス数 $1.0 \times 10^6$ 照射後の吸収係数は0.027cm<sup>-1</sup>となり、パルス数 $1.5 \times 10^6$ 照射後の吸収係数は0.035cm<sup>-1</sup>となり、パル

【0066】また、OH基濃度は赤外吸収分光法(OH基の伸縮振動に起因する $1.38 \mu\text{m}$ の吸収量を測定する。)によって得られた。また、水素分子濃度はレーザラマン分光法(水素分子の振動に起因する $4135 \text{ cm}^{-1}$ ピーク強度を測定する。)により得られた。この結果を表1に示す。

【0067】

【表1】

ス数 $2.0 \times 10^6$ 照射後の吸収係数は0.042cm<sup>-1</sup>となり、パルス数 $2.5 \times 10^6$ 照射後の吸収係数は0.048cm<sup>-1</sup>となり、パルス数 $3.0 \times 10^6$ 照射後の吸収係数は0.051となった。

【0071】＜比較例1＞実施例1の比較例として、実施例1と同様に形成して得られた石英ガラスインゴットから、実施例1と同様に直径200mmで厚さ100mmの比較例1用石英ガラス部材を切り出す。

【0072】この後、比較例1用石英ガラス部材(以下、比較例1用部材と称する。)に対して、大気圧雰囲気下で1273Kの部材温度で、10時間保持した後、10K/時間の降温速度で比較例1用部材の温度が723Kに達するまで徐冷し、さらに部材の温度が室温に達するまで放冷させることにより、比較例1の合成石英ガラスを得た。

【0073】比較例1の合成石英ガラスの諸特性を実施例1と同様に調べ、表1および図3に示した。

【0074】構造決定温度は1159Kであり、実施例1の合成石英ガラスよりも84Kも高くなってしまった。

【0075】また、紫外線透過性を示す193.4nmの波長での内部吸収係数は0.001cm<sup>-1</sup>以下となり、実施例1と同様に透過性に優れている。

【0076】また合成石英ガラス中に含有される金属不純物も実施例1と同様に十分低い濃度であった。

【0077】また、OH基濃度は911ppmで、水素分子濃度は $2.3 \times 10^8$ 分子/cm<sup>3</sup>となり、比較例1の合成石英ガラスに含まれるOH基は、実施例1の合成石英ガラスに含まれるOH基よりも少ないことが示されている。このため、比較例1の合成石英ガラスは、実施例1の合成石英ガラスよりも構造的に不安定な結合部分が含まれているおそれがある。

【0078】また、紫外線耐久性については、エキシマレーザ光を照射する前の吸収係数は0.001cm<sup>-1</sup>で、パルス数 $1.0 \times 10^4$ 照射後の吸収係数は0.001cm<sup>-1</sup>、パルス数 $3.0 \times 10^4$ 照射後の吸収係数は0.002cm<sup>-1</sup>となり、パルス数 $1.0 \times 10^5$

照射後の吸収係数は $0.005\text{ cm}^{-1}$ となり、パルス数 $5.0 \times 10^5$ 照射後の吸収係数は $0.017\text{ cm}^{-1}$ となり、パルス数 $1.0 \times 10^6$ 照射後の吸収係数は $0.030\text{ cm}^{-1}$ となり、パルス数 $1.5 \times 10^6$ 照射後の吸収係数は $0.040\text{ cm}^{-1}$ となり、パルス数 $2.0 \times 10^6$ 照射後の吸収係数は $0.049\text{ cm}^{-1}$ となり、パルス数 $2.5 \times 10^6$ 照射後の吸収係数は $0.055\text{ cm}^{-1}$ となり、パルス数 $3.0 \times 10^6$ 照射後の吸収係数は $0.059$ となった。図3を参照して実施例1の吸収係数の特性曲線Aと比較例1の吸収係数の特性曲線Bを比較すると、比較例1の合成石英ガラスのパルス数の増加に対する吸収係数の増加率のほうが高くなっているのが分かる。

【0079】このため、実施例1のように、石英ガラス部材の温度が $1273\text{ K}$ から $723\text{ K}$ に達するまでの降温速度を $1\text{ K/時間}$ というゆっくりした速度にすると、得られる合成石英ガラスの紫外線耐久性を向上させることができる。

【0080】＜実施例2＞実施例2として、石英ガラスの原料として、実施例1で用いた四フッ化ケイ素の代わりに四塩化ケイ素を用いて石英ガラスを製造する。

【0081】以下、実施例1と相違する点につき説明し、実施例1と同様の点についてはその詳細な説明を省略する。

【0082】実施例1と同様に直接法によって石英ガラスインゴットを合成する。このとき四塩化ケイ素の流量は $30\text{ g/分}$ とし、これ以外の合成条件は実施例1と同じにした。

【0083】これにより、直径 $250\text{ mm}$ でかつ長さが $400\text{ mm}$ の石英ガラスインゴットが得られた。

【0084】次に、この石英ガラスインゴットの中央部分から、直径 $200\text{ mm}$ でかつ厚さ $100\text{ mm}$ の石英ガラス部材を切り出した。

【0085】この後、実施例1と同様に、この石英ガラス部材に対して大気圧雰囲気下で $1273\text{ K}$ の部材温度で $10$ 時間保持した後、 $1\text{ K/時間}$ の降温速度で部材温度が $723\text{ K}$ に達するまで徐冷する。さらに部材温度が室温に達するまで部材を放冷することにより、実施例2の合成石英ガラスが得られる。

【0086】この合成石英ガラスの構造決定温度を実施例1と同様の方法を用いて求めたところ、その温度を $1117\text{ K}$ にすることができた(表1参照。)

【0087】また、実施例2の合成石英ガラスの紫外線透過性を実施例1と同様に調べたところ、 $193.4\text{ nm}$ の波長での内部吸収係数は $0.001\text{ cm}^{-1}$ 以下となり、透過性に優れていることが示された。

【0088】また、合成石英ガラス中に含有される金属不純物の濃度も、実施例1と同様低い値であった。

【0089】また、合成石英ガラス中に含有されるOH基の濃度は $976\text{ ppm}$ で、水素分子濃度は $2.4 \times 1$

$0^{18}$ 分子/ $\text{cm}^3$ であった(表1参照。)

【0090】また、紫外線耐久性については、エキシマレーザ光を照射する前の吸収係数は $0.001\text{ cm}^{-1}$ で、パルス数 $1.0 \times 10^4$ 照射後の吸収係数は $0.002\text{ cm}^{-1}$ 、パルス数 $3.0 \times 10^4$ 照射後の吸収係数は $0.003\text{ cm}^{-1}$ となり、パルス数 $1.0 \times 10^5$ 照射後の吸収係数は $0.005\text{ cm}^{-1}$ となり、パルス数 $5.0 \times 10^5$ 照射後の吸収係数は $0.018\text{ cm}^{-1}$ となり、パルス数 $1.0 \times 10^6$ 照射後の吸収係数は $0.030\text{ cm}^{-1}$ となり、パルス数 $1.5 \times 10^6$ 照射後の吸収係数は $0.042\text{ cm}^{-1}$ となり、パルス数 $2.0 \times 10^6$ 照射後の吸収係数は $0.053\text{ cm}^{-1}$ となり、パルス数 $2.5 \times 10^6$ 照射後の吸収係数は $0.060\text{ cm}^{-1}$ となり、パルス数 $3.0 \times 10^6$ 照射後の吸収係数は $0.065$ となった。図4にエキシマレーザ光のパルス数の変化に対する、実施例2の石英ガラス片の $215\text{ nm}$ の波長における吸収係数の変化を特性曲線Cとして示す。図4において、横軸にエキシマレーザ光のパルス数を取り、縦軸に波長 $215\text{ nm}$ における吸収係数をとって示してある。

【0091】＜比較例2＞実施例2の比較例として、実施例2と同様にして得られた石英ガラスインゴットから、実施例2と同様に直径 $200\text{ mm}$ で厚さ $100\text{ mm}$ の比較例2用石英ガラス部材を切り出す。

【0092】この後、比較例2用石英ガラス部材(以下、比較例2用部材と称する。)に対して、大気圧雰囲気下で $1273\text{ K}$ の部材温度で、 $10$ 時間保持した後、 $10\text{ K/時間}$ の降温速度で比較例2用部材の温度が $723\text{ K}$ に達するまで徐冷し、さらに部材の温度が室温に達するまで放冷させることにより、比較例2の合成石英ガラスを得た。

【0093】比較例2の合成石英ガラスの諸特性を実施例2と同様にして調べて表1に示し、また、エキシマレーザ光のパルス数に対する、比較例2の合成石英ガラスの $215\text{ nm}$ の波長における吸収係数の変化を示す特性曲線Dを、図4のグラフに実施例2の特性曲線Cと対応させて示した。

【0094】構造決定温度は $1188\text{ K}$ であり、実施例2の合成石英ガラスよりも $71\text{ K}$ も高くなってしまう。

【0095】また、紫外線透過性を示す $193.4\text{ nm}$ の波長での内部吸収係数は $0.001\text{ cm}^{-1}$ 以下となり、実施例2と同様に透過性に優れている。

【0096】また合成石英ガラス中に含有される金属不純物も実施例2と同様に十分低い濃度であった。

【0097】また、OH基濃度は $968\text{ ppm}$ で、水素分子濃度は $2.4 \times 10^{18}$ 分子/ $\text{cm}^3$ となり、比較例2の合成石英ガラスに含まれるOH基は実施例2の合成石英ガラスに含まれるOH基よりも少ないことが示されている。このため、比較例2の合成石英ガラスは、実施例2の合成石英ガラスよりも構造的に不安定な結合部分

が含まれているおそれがある。

【0098】また、紫外線耐久性については、エキシマレーザ光を照射する前の吸収係数は $0.001\text{ cm}^{-1}$ で、パルス数 $1.0 \times 10^4$ 照射後の吸収係数は $0.002\text{ cm}^{-1}$ 、パルス数 $3.0 \times 10^4$ 照射後の吸収係数は $0.003\text{ cm}^{-1}$ となり、パルス数 $1.0 \times 10^5$ 照射後の吸収係数は $0.006\text{ cm}^{-1}$ となり、パルス数 $5.0 \times 10^5$ 照射後の吸収係数は $0.019\text{ cm}^{-1}$ となり、パルス数 $1.0 \times 10^6$ 照射後の吸収係数は $0.034\text{ cm}^{-1}$ となり、パルス数 $1.5 \times 10^6$ 照射後の吸収係数は $0.047\text{ cm}^{-1}$ となり、パルス数 $2.0 \times 10^6$ 照射後の吸収係数は $0.058\text{ cm}^{-1}$ となり、パルス数 $2.5 \times 10^6$ 照射後の吸収係数は $0.066\text{ cm}^{-1}$ となり、パルス数 $3.0 \times 10^6$ 照射後の吸収係数は $0.073$ となった。図4を参照して実施例2の吸収係数の特性曲線と比較例2の吸収係数の特性曲線を比較すると、比較例2の合成石英ガラスのパルス数の増加に対する吸収係数の増加率が実施例2の特性曲線の増加率よりも高くなっているのが分かる。

【0099】このため、実施例2のように、石英ガラス部材の温度が $1273\text{ K}$ から $723\text{ K}$ に達するまでの降温速度を $1\text{ K/時間}$ というゆっくりした速度にすると、得られる合成石英ガラスの紫外線耐久性を向上させることができる。

【0100】

【発明の効果】上述した説明から明らかなように、この発明の石英ガラス製造方法によれば、火炎加水分解法により得られた、OH基濃度が $500\text{ ppm}$ 以上 $1300\text{ ppm}$ 以下で、且つ水素分子濃度が $1 \times 10^{16}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 以上の石英ガラス部材を、この石英ガラス部材の構造が緩和される温度で保持する構造緩和工程と、構造が緩和された石英ガラス部材を、 $10^\circ\text{C/時間}$ 以下の降温速度で第1の温度まで降温させる工程と、第1の温度まで降温された石英ガラス部材を、 $1^\circ\text{C/時間}$ 以下の降温速度で第2の温度まで降温させる工程と、第2の温度ま

で降温された石英ガラス部材を、 $10^\circ\text{C/時間}$ 以下の降温速度で第3の温度まで降温させる工程とを含んでいることを特徴とする。

【0101】これにより、従来よりも紫外線耐久性に優れた合成石英ガラス、具体的には構造欠陥の発生が抑制され、かつ構造の安定した合成石英ガラスを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(A)～(D)は、この発明の合成石英ガラスの製造工程を概略的に示す工程断面図である。

【図2】石英ガラスバーナの噴出部の構造である。

【図3】実施例1および比較例1で得られる合成石英ガラスの紫外線耐久性を示す特性図である。

【図4】実施例2および比較例2で得られる合成石英ガラスの紫外線耐久性を示す特性図である。

【符号の説明】

11：石英ガラス製バーナ

11a：噴出部

13：石英ガラスインゴット

20 15：火炎

17：石英ガラス製ターゲット

19：石英ガラス部材

23：アニール炉

25：合成石英ガラス

31：原料管（第1管）

33：第2管

35：第3管

37：原料ガス噴出部

39：第1酸素ガス噴出部

30 41：第1水素ガス噴出部

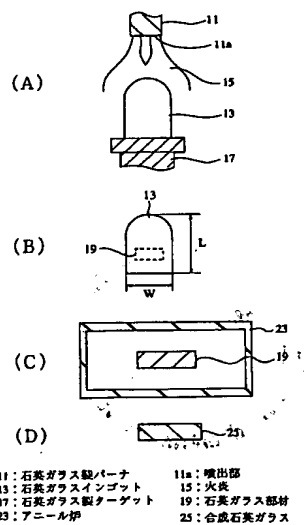
43：第4管

45：第2水素ガス噴出部

47：第5管

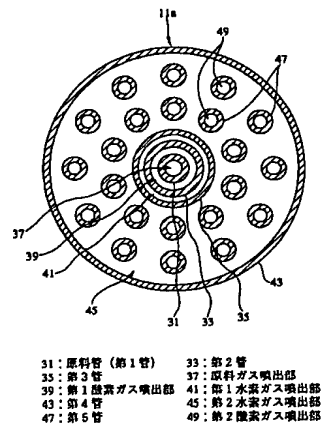
49：第2酸素ガス噴出部

【図1】

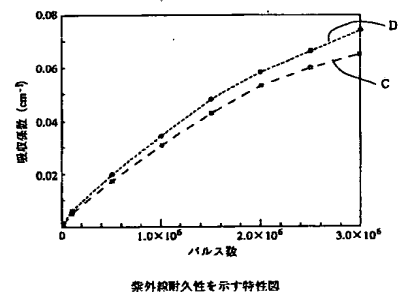


工程図

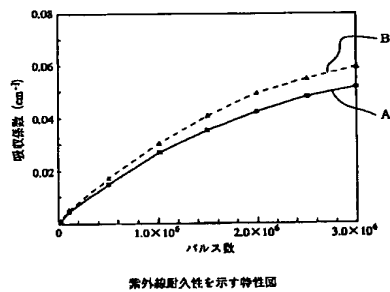
【図2】



【図4】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 神保 宏樹  
東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株  
式会社ニコン内